

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234911

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P	9167-4 J		
25/04	L D W	9166-4 J		
	L D X	9166-4 J		
	L E D	9166-4 J		
51/06	L L E	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-21320

(22)出願日 平成5年(1993)2月9日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 深谷 良男

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内

(72)発明者 千徳 一

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 大型成形品に好適な、流動性、耐熱性、耐衝撃性の物性バランスの良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂 15～50重量部、(B) アルケニル芳香族化合物の重合体 15～60重量部、(C) (C-1) A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%を越える樹脂の少なくとも一種と(C-2) A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%以下の樹脂の少なくとも一種との組合せを合計で10～20重量部、

(D) グラフト効率の高い、エチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト重合体 1～20重量部からなる樹脂組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂15～50重量部、(B) アルケニル芳香族化合物の重合体15～60重量部、(C) (C-1) A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)またはその水素添加物であってAの含有量が50重量%を超える樹脂の少なくとも一種と(C-2) A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)またはその水素添加物であってAの含有量が50重量%以下の樹脂の少なくとも一種との組合せを合計で10～20重量部、(D) グラフト効率の高い、エチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト重合体1～20重量部からなる樹脂組成物。

【請求項2】 (D) エチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト重合体が、ポリオレフィンにラジカル共重合性有機過酸化物の一種または二種以上の混合物、芳香族ビニル単量体及びラジカル重合開始剤の共存下、ビニル芳香族単量体の重合体と混練して得られるグラフト効率の高い、ポリオレフィン-芳香族ビニルグラフト重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車の内装パネル等の大型成形品に好適な、流動性、耐熱性、耐衝撃性(特に低温耐衝撃性)の物性バランスの良好なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は、その耐熱性が良好なことから広く産業分野で利用されている。しかし、流動性の不足により、この樹脂の単独での使用は殆どなされていない。この欠点を補うべく、ポリスチレン樹脂とのポリマーアロイが、変性PPEとして一般に使用されている。この樹脂は、実用上、耐衝撃性が不足しており、これまで多種多様な弾性体(エラストマー)を添加して本来の特性を損なう事無く、耐衝撃性を向上させることが試みられて来ている。このエラストマーの代表的なものとして、アルケニル芳香族化合物Aと共役ジエン化合物BのA-B-A型トリブロック共重合体またはその水素添加物があげられる。この一連のエラストマーは種々の分子量のものが市販されているがこれらの添加により実用上の物性をバランス良く実現されるまでには至っていない。これを補う目的で、上記A-B-A型のエラストマーにポリオレフィン樹脂を加え、耐衝撃を向上させることが、米国特許4,166,055、同4,239,673等にて提案されているが、相溶性が不足しており未だ不十分である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述

した問題点、即ち自動車の内装パネル等の大型成形品に適した材料に求められている、流動性、耐熱性、耐衝撃性(低温衝撃)をバランス良く実現する事である。

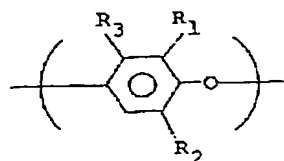
## 【0004】

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するに当たって、添加するエラストマーとベースポリマーの相溶性と物性上の添加効果について広範囲に検討を加えた。その結果A成分を特定範囲含有する、二種のA-B-A型トリブロック共重合体またはその水素添加物と後述の特定な製法で得られるグラフト効率の高いエチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト重合体を、ポリフェニレンエーテル系樹脂に添加することにより、大型成形品に好適な物性バランスの良い材料を得るに至り、本発明を完成した。

【0005】すなわち本発明は、(A)ポリフェニレンエーテル樹脂15～50重量部、(B)アルケニル芳香族化合物の重合体15～60重量部、(C)(C-1)A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%を超える樹脂の少なくとも一種と(C-2)A-B-A型ブロック共重合体(Aはアルケニル芳香族化合物の重合ブロック、Bはジエン系炭化水素化合物の重合ブロック)の水素添加物であってAの含有量が50重量%以下の樹脂の少なくとも一種との組合せを合計で10～20重量部、(D)グラフト効率の高い、エチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト重合体1～20重量部からなる樹脂組成物である。

【0006】本発明に用いられる(A)ポリフェニレンエーテル樹脂(以下適宜PPEと略す)は、一般式

## 【化1】



(1)

(式中、R1は炭素数1～3の低級アルキル基、R2、R3は水素原子または炭素数1～3の低級アルキル基である。)で表される構造単位を主鎖に持つ重合体であって、ホモポリマーであってもコポリマーであっても良く、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル、6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等があげられるが、特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノール共重合体が好ましい。

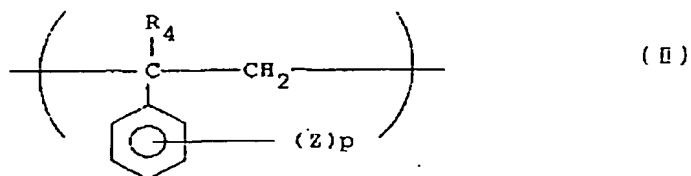
【0007】本発明に用いられる(B)アルケニル芳香



族化合物の重合体は、次の一般式で示される構造単位を  
その重合体中に少なくとも25重量%以上包含する樹脂\*

\*である。

【化2】



(式中、R1は水素原子または低級アルキル基、Zはハ  
ロゲン原子または低級アルキル基を示し、pは0または1  
1~3の整数である。)

具体的な例としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチ  
レン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブ  
タジエン-アクリルニトリルコポリマー、スチレン- $\alpha$ -  
メチルスチレンコポリマー、スチレン-無水マレイン  
酸コポリマー、スチレン-メチルメタアクリレートコポ  
リマー、エチレン-スチレンコポリマー、エチレン-ブ  
ロピレン-ブタジエン-スチレンコポリマー等が挙げら  
れる。このうち特に耐衝撃性ポリスチレンが好ましく、  
この耐衝撃性ポリスチレンには、ポリブタジエン、ブタ  
ジエン-スチレン共重合体ゴム、あるいはEPDM等の  
ゴム成分で変性されたゴム変性ポリスチレンが含まれ  
る。

【0008】本発明に用いられる(C)A-B-A型ブ  
ロック共重合体とは、アルケニル芳香族化合物の重合ブ  
ロックAと共役ジエン炭化水素化合物の重合ブロックB  
から成るトリブロック共重合体またはその水素添加物で  
あり、互いにAの含有率の異なった少なくとも二種以上  
を添加する。即ち、(C-1)A成分の含有量が50重  
量%を越えるA-B-A型ブロック共重合体、好ましく  
は60~80重量%のA-B-A型ブロック共重合体か  
ら少なくとも1種、(C-2)A成分の含有量が50重  
量%未満のA-B-A型ブロック共重合体、好ましくは  
20~40重量%のA-B-A型ブロック共重合体から  
少なくとも1種が選択される。これらのA-B-A型ブ  
ロック共重合体の分子量は特に限定されるものではない  
が、物性バランス上、前者については7万~20万が、  
後者については10万~30万のものが好ましい。これ  
らの具体的な例として、スチレン-ブタジエン-スチ  
レン共重合体の水素添加物(以下SEBSと略記する)、  
スチレン-イソプレン-スチレン共重合体の水素添加物  
(以下SEPSと略記する)があげられる。(C-1)  
としてはセプトン2104、(C-2)としてはクレイトン  
G1651、セプトン4055などの商品名にて市販されてい  
る。

【0009】本発明に用いられる(D)グラフト効率の  
高い、エチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト  
重合体とは、エチレン系(共)重合体に芳香族ビニル化  
合物をグラフトさせた樹脂組成物であって、たとえばグ  
ラフト前駆体を高温下に付加重合体と混練する事によつ

て得られる。前記グラフト前駆体とは、エチレン系

(共)重合体100重量部を水に懸濁せしめ、これとは  
別に芳香族ビニル単量体5~400重量部に、ラジカル  
(共)重合性有機過酸化物の一種または二種以上の混合  
物を前記芳香族ビニル単量体100重量部に対して0.  
1~10重量部、およびラジカル開始剤を芳香族ビニル  
単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物の含量10  
0重量部に対し0.01~5重量部とを溶解せしめた溶  
液を加え、ラジカル開始剤の分解が実質的に起こらない  
条件で好ましくは60~65℃に加熱し、芳香族ビニル  
単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカ  
ル開始剤をエチレン系(共)重合体中含浸せしめ、ビニ  
ル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物およびラ  
ジカル開始剤がそれぞれ使用量の50%以上含浸された  
時、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、好ましくは8  
0~85℃にて芳香族ビニル単量体とラジカル(共)重  
合性有機過酸化物とをエチレン系(共)重合体中にグラ  
フト共重合せしめて得られる樹脂組成物である。

【0010】得られたグラフト前駆体は、付加重合体と  
熔融混練される。以上の操作によりグラフト効率の高  
い、エチレン系(共)重合体-芳香族ビニルグラフト重  
合体が得られる。ここで、エチレン系(共)重合体と  
は、エチレンの単独重合体またはエチレンとプロピレン  
などのオレフィンとの共重合体である。エチレン系  
(共)重合体の好ましい例としては、低密度エチレン重  
合体が挙げられる。この低密度エチレン重合体の密度は  
0.910~0.935g/cm<sup>3</sup>のものが好ましく、具  
体的には、高圧重合法で得られるエチレン単独重合体、  
エチレンと密度調整のための $\alpha$ -オレフィン、例えばプ  
ロピレン、ブテン-1、ペンテン-1との共重合体があ  
げられる。

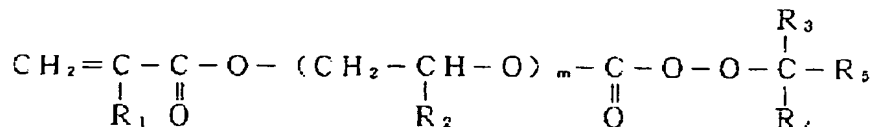
【0011】この低密度エチレン重合体の形状は、粒径  
1~5mmのペレット状でも、又、粉末状でも良い。こ  
れらはグラフト化前駆体中の低密度エチレン重合体の配  
合割合により使い分けることが好ましい。例えばグラフ  
ト化前駆体中の低密度エチレン重合体が50重量%以上  
である場合は、ペレット状、50重量%未満である場合  
には、粉末状のものが好ましい。芳香族ビニル化合物の  
重合体とは、スチレンまたはハロゲン原子もしくは低級  
アルキル基で置換されたスチレンの重合体である。具体  
的には、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、  
ジメチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチ



5

レン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン等の重合体を挙げることができる。この重合体の重量平均分子量は、1万~20万が好適である。

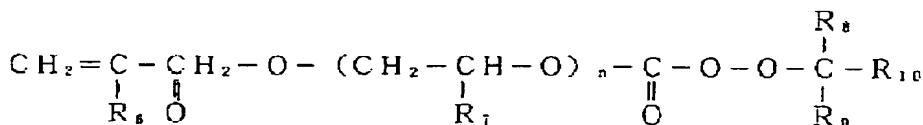
【0012】また、ラジカル（共）重合性有機過酸化物は、次の化3または化4で表される化合物である。具\*



(式中、R 1は水素原子または炭素数1～2のアルキル基、R 2は水素原子またはメチル基、R 3及びR 4は各々炭素数1～4のアルキル基、R 5は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ま※

※たは炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。mは0、1または2である)

【化4】



(式中、R 6は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、R 7は水素原子またはメチル基、R 8及びR 9は各々炭素数1～4のアルキル基、R 10は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。nは0、1または2である。)

また、ラジカル開始剤としては、ベンゾイルパーオキシドなどの公知のラジカル開始剤が使用される。

【0013】得られたグラフト前駆体は、付加重合体と溶融混練することによりグラフト効率の高い、エチレン系（共）重合体—芳香族ビニルグラフト重合体を得られる。ここで、付加重合体とは、エチレンの単独重合体またはエチレンとプロピレンなどのオレフィンとの共重合体、またはスチレンまたはハロゲン原子もしくは低級アルキル基で置換されたスチレンの重合体のいずれか一方または双方から成る重合体である。付加重合体の重量平均分子量は、2万～20万が好適である。

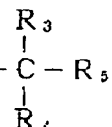
【0014】本発明のグラフト重合体について、使用するエチレン系（共）重合体と付加重合体の比率は特に限定されるものではないが、エチレン系（共）重合体の割合が両者の合量に対して15～85重量%が好ましく、25～70重量%がより好ましい。相溶性を考慮すると、30～50重量%が最も好ましい。本発明で使用するグラフト重合体はグラフト効率が-highいのが特徴である。グラフト効率を（グラフト化した芳香族ビニル単量体）／（使用した芳香族ビニル単量体）×100 で表すと、本発明のグラフト重合体のグラフト効率は50～60%に達し、通常のグラフト重合体のグラフト効率（約10%）を大きく上回る。好ましいエチレン系（共）重合体—芳香族ビニルグラフト重合体としては、モディパーの商品名で市販されているものが挙げられる。

【0015】本願発明の樹脂組成物は、一般に熱可塑性 50

6

\* 体的には、 $\gamma$ -ブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチルペルオキシアリルカーボネートを好ましいものとして例示する事ができる。

【化3】



樹脂組成物の製造に用いられる設備と方法により製造することができる。例えば、樹脂組成物を構成する成分をタンブラーなどの混合機で混合し、一軸または二軸の押出機を使用して混練し、押出成形して、ペレット状などとして製造することが可能である。

【００１６】本発明の樹脂組成物には、ハロゲン系、含りん系等の難燃剤、各種の顔料、紫外線吸収剤、あるいは、ガラス繊維、炭素繊維等の無機充填剤材を加えてもよい。

【 0 0 1 7 】

【実施例】実施例をもって更に具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。本発明のPPE系樹脂組成物の物性確認は下記の方法で行った。

成形方法：表 1、2 に示した配合割合の PPE 樹脂組成物をタンブラ型ブレンダーで 10 分間混合し、東芝組二軸押出機 TEM35 型にてバレル設定温度 270～290℃で熔融混練を行いペレット化した。このペレットを 90℃で 5 時間乾燥後、型締め圧 50 トンの成形機にて成形温度 290℃で物性測定用試験片を成形した。

物性測定法（表 3、4 に示す物性は以下の測定法によった。）

Impact 衝撃値：ASTM D-256 に準じて、厚み 1/8"、ノッチ付き温度 23℃及び -30℃で測定した。(Kg/cm<sup>2</sup>)

DTUL: ASTM D-648に準じて、厚み1/4"、荷重18.6 Kg/cm<sup>2</sup>で測定した。(°C)

流動長：日本製鋼所（株）製 J100SA-2型成形機にて、シリンダー温度290℃、射出圧1000Kg/cm<sup>2</sup>、厚み2mm、幅20mmのバーフロー長（mm）を測定した。

外観：上記の流動長を測定した試料片にて、ゲートの層剝離状況を観察し以下の様にランク付けした。



○：層剥離無し

△：層剥離程度軽微

×：層剥離程度顕著

#### 【0018】実施例1

PPE（三菱ガス化学（株）製、25℃クロロホルム中での極限粘度0.45）40重量部、耐衝撃性ポリスチレン樹脂（三菱化成ポリテック（株）製、商品名ダイヤレックスHT478）49重量部、水添SEPS-A（クラレ（株）製、商品名セプトン2104）5重量部、水添SEPS-B（クラレ（株）製、商品名セプトン4055）3重量部、LDPE-g-PS（日本油脂（株）製モディパーA-1101）3重量部、安定剤-1（住友化学（株）製、スミライザーBHT）0.2重量部、安定剤-2（SANDOZ（株）製、サンドスターブP-E PQ）0.2重量部を配合し、上記条件にて試験試料を作製した。

#### 【0019】実施例2

実施例1で耐衝撃性ポリスチレン樹脂として、HT478と三菱化成ポリテック製GPPS、商品名ダイヤレックスHF77との1：1の混合品を配合した以外は実施例1と同様とした。

#### 【0020】実施例3

実施例2で用いたポリスチレン樹脂の混合比を2：1にした。これ以外は実施例1と同様とした。

#### 【0021】実施例4

PPE（実施例1で用いたもの）35重量部、耐衝撃性ポリスチレン樹脂（実施例1で用いたもの）40重量部、水添SEPS-A、7重量部、水添SEPS-B、8重量部、LDPE-g-PS、10重量部、他は実施例1と同様とした。

#### 【0022】比較例1

実施例1でモディパーの代わりに、EPR（（株）EXXON製、商品名ビスタロン878P）を3重量部配合した。他は実施例1と同様とした。

#### \*【0023】比較例2

PPE（実施例1で用いたもの）40重量部、ポリスチレン樹脂（実施例1で用いたもの）60重量部と安定剤1、2を実施例1と同様に配合した。

#### 【0024】比較例3

PPE（実施例1で用いたもの）40重量部、ポリスチレン樹脂（実施例1で用いたもの）55重量部、水添SEBS（（株）SHELL製、商品名クレイトンG1651、5重量部、安定剤1、2を実施例1と同様に配合した。

#### 【0025】比較例4

比較例3でポリスチレン樹脂52重量部、水添SEBS（SHELL製 商品名クレイトンG1651）を8重量部配合した。以上の配合表を表1、2に、物性評価結果を表3、4に示した。表中の各成分を表す記号につき、以下に記述する。

A-1）PPE樹脂（三菱ガス化学（株）製、25℃クロロホルム中での極限粘度 0.45）

B-1）HIPS（三菱化成ポリテック（株）製、ダイヤレックスHT478）

B-2）HT478とGPPS（三菱化成ポリテック（株）製、ダイヤレックスHF77）とを1対1で混合したもの。

B-3）上記HIPSとGPPSとを2対1で混合したもの。

C-1）水添SEPS（セプトン2104）

C-2-1）水添SEPS（セプトン4055）

C-2-2）水添SEBS（クレイトンG1651）

D-1）LDPE-g-PS（モディパーA1101）

30 E-1）EPR（ビスタロン878P）

S-1）スミライザーBHT

S-2）サンドスターブP-E PQ

#### 【0026】

\* 【表1】

表1

成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
A-1	40	40	40	35
B-1	49	0	0	40
B-2	0	50	0	0
B-3	0	0	50	0
C-1	5	5	5	7
C-2-1	3	3	3	8
D-1	3	2	2	10
S-1	0.2	0.2	0.2	0.2
S-2	0.2	0.2	0.2	0.2

#### 【0027】

※ ※【表2】

表2

成 分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A-1	40	40	40	40
B-1	49	60	55	52



9				10
C-1	5	0	0	0
C-2-1	3	0	0	0
C-2-2	0	0	5	8
E-1	3	0	0	0
S-1	0.2	0.2	0.2	0.2
S-2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0028】

\* \* 【表3】

表3

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
I z o d (23℃)	35	17	24	5.0
I z o d (-30℃)	12	7	10	20
パーフロー	210	235	220	170
DTUL	120	120	120	117
外観	○	○	○	△

【0029】

※ ※ 【表4】

表4

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
I z o d (23℃)	50	11	17	20
I z o d (-30℃)	20	6	8	10
パーフロー	160	220	185	170
DTUL	118	119	120	120
外観	×	○	○	×

【0030】

【発明の効果】本発明で得られる樹脂組成物は、流動性、耐熱性、（低温）耐衝撃性の物性バランスが良好でしかも、非相溶性のエラストマー添加の際に見られる、★30

★層剥離現象をも抑えた実用上価値の高いもので、自動車の内装パネル材の様な、大型成形品に好適な材料である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>

C08L 53/02

識別記号

LLY

LLZ

庁内整理番号

7308-4 J

7308-4 J

FI

技術表示箇所

(72)発明者 村山 博

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内

(72)発明者 島岡 悟郎

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内